

PAT-NO: JP404165082A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04165082 A

TITLE: FORMATION OF INSULATING FILM ON  
GRAIN ORIENTED STEEL SHEET HAVING EXCELLENT WORKABILITY  
AND HEAT RESISTANCE OF  
IRON CORE

PUBN-DATE: June 10, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUJII, NOBUNORI

TANAKA, OSAMU

MUKAI, MASAO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON STEEL CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02290036

APPL-DATE: October 27, 1990

INT-CL (IPC): C23C022/00, C21D009/46 , C23C026/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the slipperiness, heat resistance, etc., of the steel sheet and to obtain the steel sheet having excellent magnetic characteristics by subjecting a silicon steel slab to repetitive rolling and annealing, then applying a coating liquid for forming insulating films under prescribed conditions contg. a colloidal silica liquid, etc., then subjecting the steel sheet to a baking treatment.

CONSTITUTION: The silicon steel slab is subjected to hot rolling, annealing, cold rolling, etc., to the final sheet thickness. This material is subjected to decarburization annealing then to final finish annealing. The coating material for forming the insulating films is applied thereon and thereafter, the coating is subjected to heat flattening. The above-mentioned coating material is prepd. by adding 130 to 250, by weight, phosphate of Al, Mg, etc., 10 to 40 chromic anhydride, chromate, etc., and 0.5 to 25 noncolloidal solid of 5 to 200nm particle size as the oxide, carbide, etc., of elements, such as Fe, Ca, and Ba to 100 (as  $\text{SiO}_2$ ) colloidal soln. consisting of colloidal silica of 50nm grain size.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-165082

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月10日

C 23 C 22/00  
C 21 D 9/46  
C 23 C 26/00

A 8417-4K  
B 7047-4K  
C 6813-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 鉄心の加工性および耐熱性の優れた方向性電磁鋼板の絶縁皮膜形成方法

⑮ 特 願 平2-290036

⑯ 出 願 平2(1990)10月27日

⑰ 発 明 者 藤 井 宣 憲 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

⑰ 発 明 者 田 中 収 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社第3技術研究所内

⑰ 発 明 者 向 井 聖 夫 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

⑱ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑲ 代 理 人 弁理士 大関 和夫

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

鉄心の加工性および耐熱性の優れた方向性電磁鋼板の絶縁皮膜形成方法

## 2. 特許請求の範囲

珪素鋼スラブを熱間圧延し焼鈍した後、1回或いは中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を行って最終板厚とし、この材料を脱炭焼鈍し焼鈍分離剤を塗布した後最終仕上焼鈍を施し、ついで絶縁皮膜形成用塗布剤を塗布し焼付処理した後ヒートフラットニングを施す方向性電磁鋼板の製造方法において、粒径50nm以下のコロイド状シリカからなるコロイド溶液100重量部(SiO<sub>2</sub>として)に対し、Al, Mg, Ca, Znの磷酸塩の1種または2種以上を130~250重量部と、無水クロム酸、クロム酸塩、重クロム酸塩の1種または2種以上を10~40重量部と、Fe, Ca, Ba, Zn, Al, Ni, Sn, Cu, Cr, Cd, Nd, Mn, Mo, Si, Ti, W, Bi, Sr, V からなる群から選ばれる元素の酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、硼化物、水酸化物、珪酸塩、炭

酸塩、硼酸塩、硫酸塩、硝酸塩または塩化物としてその粒子径が5~2000nmの非コロイド状の固形物の1種または2種以上を0.5~25重量部とを添加してなる絶縁皮膜形成用塗布材を塗布し、焼付処理することを特徴とする鉄心の加工性および耐熱性の優れた方向性電磁鋼板の絶縁皮膜形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は方向性電磁鋼板の絶縁皮膜形成方法に係わり、特に鋼板表面皮膜のすべり性と耐熱性が良好で、変圧器製造における鉄心の加工性が優れているとともに変圧器製品の磁気特性を良好ならしめる方向性電磁鋼板の絶縁皮膜形成方法に関する。

(従来の技術)

方向性電磁鋼板は、Siを例えば2~4%含有する珪素鋼スラブを熱間圧延し、焼鈍した後、1回或いは中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を施して最終板厚とし、次いで脱炭焼鈍した後、MgOを

主成分とする焼鈍分離剤を塗布し、仕上焼鈍を施してグロス方位をもつ2次再結晶粒を発達させ、さらにS、N等の不純物を除去するとともにガラス皮膜を形成し、次いで絶縁皮膜用のコーティング液を塗布し、焼付処理を施して絶縁皮膜を形成して最終製品とするプロセスによって製造される。

方向性電磁鋼板は主として電気機器、トランス等の鉄心材料として使用され、磁束密度が高く鉄損が低いものであることが要請される。

一方、方向性電磁鋼板がトランスの鉄心として用いられる場合、方向性電磁鋼板のフープは連続的に巻き解かれながら切断機で所定長さに切断された後、鉄心加工機で順次巻き重ねられて巻鉄心や積鉄心とされる。巻鉄心の場合には圧縮成型、歪取焼鈍を経てレーシングと呼ばれる巻線作業を行ってトランスとされる。

鉄心製造工程においては、例えば巻鉄心の場合、巻加工、成型作業が円滑に行え、成型後の鋼板端面やラップ部に凹凸を生ぜず、形状が優れていること、鋼板表面の潤滑性が良好であることが必要

を改善する技術が開示されている。

近年、これらの絶縁皮膜の改善によって、方向性電磁鋼板の鉄損、磁気歪、絶縁特性とともに皮膜潤滑性が改善されてきており、それなりの効果が得られている。

しかし、方向性電磁鋼板等を用いてトランス等を製造するメーカーにおいては、鉄心に加工する際の加工成型機の自動化や高速化が進み、前記改善された絶縁皮膜用コーティング剤をもってする以上に、加工上のトラブルの排除や磁気特性面で一層改善された絶縁皮膜が望まれる実情にある。  
(発明が解決しようとする課題)

本発明は方向性電磁鋼板の絶縁皮膜のすべり性ならびに歪取焼鈍の際の耐熱性が良好で、鉄心加工性が優れた方向性電磁鋼板の絶縁皮膜を成形することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明の要旨とするところは、珪素鋼スラブを熱間圧延し焼鈍した後、1回或いは中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を行って最終板厚とし、こ

である。

また、歪取焼鈍時に鋼板の表面皮膜相互間で焼付がなく、レーシング作業がスムーズに行えることが、鉄心加工能率の向上或いは焼付による歪の誘起や皮膜性能の劣化を防止するという観点から重要である。これらの問題に対しては、方向性電磁鋼板の表面の絶縁皮膜の性状が大きく影響するので、歪取焼鈍時に鋼板の表面皮膜相互間で焼付がなく、レーシング作業がスムーズに行える絶縁皮膜を開発することが、加工性の観点およびトランスの磁気特性を向上せしめる上からも強く望まれている。

トランスの鉄心加工性を向上させるための手段として、絶縁皮膜形成時の塗布剤の改良がなされている。例えば特開昭61-4773号公報には、コーティング剤として第1燐酸塩に粒子径8nm以下の超微粒子コロイド状シリカ、クロム酸、クロム酸塩の1種または2種以上からなる混合液を仕上焼鈍後の鋼板に塗布し、焼付処理することにより、鋼板表面に形成する絶縁皮膜のすべり性

の材料を脱炭焼鈍し焼鈍分離剤を塗布した後最終仕上焼鈍を施し、ついで絶縁皮膜形成用塗布剤を塗布し焼付処理した後ヒートフラットニングを施す方向性電磁鋼板の製造方法において、粒径50nm以下のコロイド状シリカからなるコロイド溶液100重量部( $\text{SiO}_2$ として)に対し、Al, Mg, Ca, Znの燐酸塩の1種または2種以上を130~250重量部と、無水クロム酸、クロム酸塩、重クロム酸塩の1種または2種以上を10~40重量部と、Fe, Ca, Ba, Zn, Al, Ni, Sn, Cu, Cr, Cd, Nd, Mn, Mo, Si, Ti, W, Bi, Sr, V からなる群から選ばれる元素の酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、硼化物、水酸化物、珪酸塩、炭酸塩、硼酸塩、硫酸塩、硝酸塩または塩化物としてその粒子径が5~2000nmの非コロイド状の固形物の1種または2種以上を0.5~25重量部とを添加してなる絶縁皮膜形成用塗布材を塗布し、焼付処理することを特徴とする鉄心の加工性および耐熱性の優れた方向性電磁鋼板の絶縁皮膜形成方法にある。

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明者達は、前記課題を解決すべく方向性電磁鋼板の絶縁皮膜の形成について種々検討した。その結果、絶縁皮膜用コーティング剤の塗布、焼付処理過程において、コロイド状シリカ～燐酸塩～クロム化合物からなる絶縁皮膜形成用塗布剤における組成の一部として粒子径5～2000nmを有する非コロイド状物質を添加配合することにより、焼付処理により形成される絶縁皮膜の潤滑性（すべり性）が著しく向上し、さらに歪取焼鈍における、一般にスティッキングと呼ばれる皮膜の焼付現象が大幅に改善されるとともに鉄損を改善できることを見出した。

以下、実験データに基づき本発明をさらに詳細に説明する。

公知の方法で製造した方向性電磁鋼板の仕上焼鈍後のストリップコイルからサンプル切り出し、歪取焼鈍を850℃×4時間で行い、コイルセットを除去した後、2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で80℃×10秒の曝酸洗を施したものをサンプルとした。このサンプルに第1表に示すように、5～2000nmの粒径

を有するSiO<sub>2</sub>の粉末を添加配合し、よく攪拌した絶縁皮膜形成用塗布剤を、焼付処理後に4.5g/cm<sup>2</sup>となるように塗布し、N<sub>2</sub>雰囲気中で850℃×30秒間の焼付処理を施した。

得られた製品板から試料を切り出し、第1図に示す方法（A法）で絶縁皮膜のすべり摩擦係数（FF値）を測定した。その測定方法は挟み板1-1、1-2間に試料2を置き、重量3にて荷重Nを加え、試料2を引き出す力Aをバネ計り4で測定し、すべり摩擦係数μを、μ（FF）=A/Nより求めた。

さらに、絶縁皮膜上を一定加重を加えた鋼球を蠕動的にすべらせ、その際に鋼球が絶縁皮膜から受ける抵抗値を歪みゲージにより連続的に取り出す方式（B法）により皮膜表面の潤滑性を測定し、評価した。また、別に切り出した3cm×4cmの板を積層し、これを80kg/cm<sup>2</sup>の締め付け圧力で結束してN<sub>2</sub>雰囲気中850℃×4時間の歪取焼鈍を施し、第2図の(b)に示す引離し方法によって鋼板の剥離荷重を測定し耐スティッキング性を調査

した。結果を第1表に示す。

第1表に示すように、粒径6nmのコロイド状シリカのみで構成される従来の絶縁皮膜剤に比較して、粒子径5～2000nmの非コロイド状の固形物の粉末状酸化物を2重量部配合した本発明の絶縁皮膜形成用塗布剤を塗布し、焼付処理しものはFF値、すべり性および歪取焼鈍時の耐スティッキング性の何れも著しい向上がみられた。

第 1 表

No	20%コロイド状シリカ 粒径 6 nm 100 cc	粉末状シリカ	50% 燐酸 Al	水 燐酸 Al	FF 値 (A法)	潤滑性 (B法)	耐スティッキング性 (g/9 cm <sup>2</sup> )
1	—	—	—	—	0.78	×	260
2	粒径 6 nm 100 cc	5 nm 0.5 g	48 cc	6 g	0.52	○	70
3	—	50 nm 0.5 g	—	—	0.49	○	70
4	—	200 nm 0.5 g	—	—	0.45	◎	50
5	—	500 nm 0.5 g	—	—	0.41	◎	30
6	—	2000 nm 0.5 g	—	—	0.38	◎	20

次に、本発明の絶縁皮膜の形成方法について述べる。

本発明における絶縁皮膜形成用塗布剤は、粒径50nm以下のコロイド状シリカからなるコロイド溶液100重量部( $\text{SiO}_2$ として)に対し、Al, Mg, Ca, Znの磷酸塩の1種または2種以上130~250重量部と、無水クロム酸、クロム酸塩、重クロム酸塩の1種または2種以上を10~40重量部と、Fe, Ca, Ba, Zn, Al, Ni, Sn, Cu, Cr, Cd, Nd, Mn, Mo, Si, Ti, W, Bi, Sr, Vの酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、硼化物、水酸化物、珪酸塩、炭酸塩、硼酸塩、硫酸塩、硝酸塩または塩化物としてその粒子径が5~2000nmの非コロイド状の固形物の1種又は2種以上を0.5~25重量部とを添加してなるものであり、この絶縁皮膜形成用塗布剤を方向性電磁銅板に塗布し、焼付処理する。

次に、本発明における諸条件の限定理由を説明する。

本発明においては、絶縁皮膜形成用塗布剤とし

なう等の問題を誘起するとともに、粒子径が粗くなることにより、逆に皮膜のすべり性も劣化してくる。

微粒子のコロイド状シリカに対し配合される粗粒子の非コロイド状固形物の粒子径は5~2000nmである。5~100nmの範囲では絶縁皮膜溶液中で適度に凝集させることにより、また100~2000nmの範囲では均一に分散させることにより、焼付後の表面に凹凸をつけすべり性を改善する。粒子径が5nmに満たないとすべり性の改善作用はなく、一方粒子径が2000nm超では、すべり性および耐熱性はあっても、製品を積層するときに占積率の低下をもたらすので好ましくない。

次に、コロイド状シリカと磷酸塩の配合は、コロイド状シリカからなるコロイド溶液100重量部( $\text{SiO}_2$ として)に対し、Al, Mg, Ca, Znの磷酸塩の1種または2種以上130~250重量部が用いられる。これら磷酸塩の配合が130重量部未満ではバインダー作用が弱く、絶縁皮膜に亀裂を生じて、皮膜張力が低くなる。一方、250重

て、50nm以下の細粒のコロイド状シリカ溶液100重量部に対して、5~2000nmの粒子径を有する非コロイド状の固形物を固形分重量で0.5~25重量部添加配合するとともに、Al, Mg, Ca, Znの磷酸塩の1種または2種以上を130~250重量部、無水クロム酸、クロム酸塩、重クロム酸塩の1種または2種以上を10~40重量部加えたものを用いる。その際、非コロイド状の固形物は、その粒子径により規定される配合量を添加し、分散させるか、あるいは粒子径が小さい場合は適度に凝集させることが重要である。

50nm以下の細粒のコロイド状シリカ溶液100重量部に対して、5~2000nmの粒子径を有する非コロイド状の固形物を固形分重量で0.5~25重量部の範囲で添加配合することにより、絶縁皮膜のすべり性を著しく改善する作用がある。ベースとなる微粒子のコロイド状シリカは、50nm以下の粒子径であることが重要であり、50nm超では絶縁皮膜による鉄損、磁歪の改善効果を小さくしたり、皮膜の不透明化を生じ外観を損

量部超では皮膜の外観が劣化し、また耐熱性も劣化する。磷酸塩としては市販の50%溶液でよい。磷酸Caは溶解度が小さく50%溶液が得られないので、計算上50%溶液にバランスするように添加される。

ベース皮膜のすべり性を向上させる意味からは、最も好ましい磷酸塩の組合せは、Al-Mg-Ca, Al-Ca, Mg-Caである。

無水クロム酸、クロム酸塩、重クロム酸塩の1種または2種以上は、磷酸塩の量に応じて配合される。磷酸塩130~250重量部に対し、10重量部未満では皮膜成分中のフリー磷酸を $\text{CrPO}_4$ 生成等の反応によって安定化させるために必要な量とならず、ベタツキ発生の原因となる。一方、40重量部を超えると、フリーのクロム酸が過剰となりこの場合もベタツキを生じる。

Fe, Ca, Ba, Zn, Al, Ni, Sn, Cu, Cr, Cd, Nd, Mn, Mo, Si, Ti, W, Bi, Sr, Vの酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、硼化物、水酸化物、珪酸塩、炭酸塩、硼酸塩、硫酸塩、硝酸塩または塩化物の粒

子径が5～2000nmの非コロイド状の固形物が配合添加される。該固形物は皮膜表面に微細な凹凸状を形成させ、すべり性を高めるためのものであり、この作用効果を得るには粒子径が5nm以上である必要がある。一方、この粒子径が大きくなると皮膜の占積率が低下するので2000nm以下とする。

また、該非コロイド状の固形物はその量が少ないとすべり性の向上効果が得られないので、コロイド状シリカ100重量部に対して、0.5重量部以上配合する。一方、その量が多くなると皮膜の占積率が低下するので25重量部以下とする。

本発明によって製造される絶縁皮膜が、すべり性、耐熱性に優れる理由は非コロイド状の固形物の凝集体あるいは単体で鋼板表面に凹凸を形成することにあると考えられる。

第3図に絶縁皮膜形成用塗布剤組成(第1表参照)と、鋼板表面のすべり性の関係を示す。本発明の組成条件を満足しない試料No1の絶縁皮膜形成用塗布剤を塗布したものは、第3図(a)に示す如

く数回のテストですべり性テスト不能に陥っている。添加物として50nmの非コロイド状のシリカ粉体を用いた試料No3の絶縁皮膜形成用塗布剤では、第3図(b)に示す如く抵抗値が漸次大きくなったが良好なすべり性を示した。粗粒子として500nmの非コロイド状のシリカ粉体を用いた試料No5の絶縁皮膜形成用塗布剤では、第3図(c)に示す如く抵抗値が経時変化することなく低い値を示しており、良好なすべり性を有する。

次に、実施例について述べる。

(実施例)

重量%でC:0.081%, Si:3.24%, Mn:0.072%, S:0.025%, sol. Al:0.027%、残部が鉄および不可避免的不純物からなる珪素鋼スラブを公知の方法で熱延し、焼鈍後冷延し、最終板厚0.220mmとした。次いで、脱炭焼鈍し、HgOを主成分とする焼鈍分離剤を塗布し、1200℃×20時間の仕上焼鈍しガラス皮膜を形成した。次いで、余剰の焼鈍分離剤を水洗により除去し、軽酸洗の後、第2表に示す組成からなる絶縁皮膜形成用塗

布剤を塗布した。この塗布に際して、前記塗布剤を焼付後の重量で4.5g/m<sup>2</sup>になるように鋼板に塗布し、次いで850℃×25秒間N<sub>2</sub>雰囲気中で焼付処理を行った。

得られた鋼板からサンプルを切り出し、FF値、すべり性、腐発生有無、耐スティッキング性について調査した。結果を第3表に示す。

第 2 表

No	20%コロイド状シリカ	非コロイド状固形物	焼 酸 塩	ケル酸塩ケル酸塩	備考
1	粒径 11 nm 100 ml	TiN 50 nm 0.5 g	50 % Al-Mg-Ca 50cc	7 g	*
2	"	TiN 200 nm 2 g	50 % Al-Mg-Ca 50cc	"	*
3	"	MoS <sub>2</sub> 80 nm 0.5 g	50 % Al-Mg-Ca 50cc	"	*
4	"	MoS <sub>2</sub> 480 nm 0.5 g	50 % Al-Mg-Ca 50cc	6 g	*
5	"	AlN 60 nm 2.5 g	50 % Al-Mg-Ca 50cc	"	*
6	"	AlN + FeS 60 nm 150nm 2 g 0.5g	50 % Al-Mg-Ca 50cc	"	*
7	"	MnS 30 nm 1 g	50 % Al-Zn 50cc	8 g	*
8	"	MnS 30 nm 2 g	50 % Al-Zn 50cc	"	*
9	"	MnS 30 nm 5 g	50 % Al-Zn 50cc	"	*
10	"	CaO 1500 nm 0.5g	50 % Al-Zn 50cc	7 g	*
11	"	BN + ZrO 70 nm 100nm 2.5g 0.5g	50 % Al-Zn 50cc	"	*
12	"	W <sub>2</sub> C 50 nm 1 g	50 % Al-Zn 50cc	"	*
13	"	W <sub>2</sub> C 50 nm 3 g	50 % Al-Zn 50cc	"	*
14	"	-	50 % Al-Mg-Ca 50cc	"	

(\*印: 本発明)

第 3 表

No.	表面粗度 Ra (μm)	潤滑特性		鉄損W <sub>1750</sub> (H/kg)		耐スティッキング性
		FF値 (A法)	潤滑性 (B法)	処理前	処理後	
1	0.22	0.52	○	0.87	0.81	30
2	0.48	0.43	◎	0.91	0.84	0
3	0.32	0.49	○	0.90	0.83	120
4	0.54	0.46	◎	0.89	0.80	70
5	0.29	0.45	○	0.88	0.82	60
6	0.42	0.39	◎	0.89	0.81	0
7	0.18	0.41	○	0.91	0.85	80
8	0.30	0.37	○	0.90	0.82	50
9	0.57	0.33	◎	0.88	0.82	0
10	0.44	0.28	◎	0.88	0.83	0
11	0.38	0.38	◎	0.89	0.80	170
12	0.33	0.51	○	0.90	0.81	130
13	0.54	0.42	◎	0.87	0.81	50
14 比較例	0.12	0.73	×	0.91	0.86	370

(発明の効果)

本発明によれば、鋼板のすべり性および耐熱性が良好で、変圧器製造における鉄心の加工性が優れているとともに、変圧器製品の磁気特性を良好ならしめる方向性電磁鋼板を得ることができる。

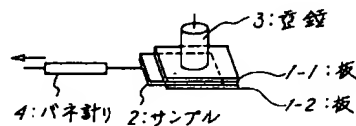
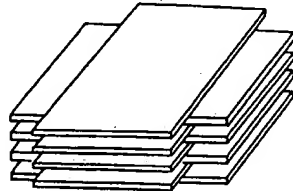
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は絶縁皮膜のすべり摩擦係数を測定する手段(A法)を示す図、第2図(a)、(b)は電磁鋼板を鉄心へ加工後、歪取焼鈍するときのスティッキング性を調査する方法を示す図で、(a)歪取焼鈍時におけるスティッキング性調査に際し、歪取焼鈍でのサンプルの積層状態を示す図、(b)は歪取焼鈍終了後、層間の焼付き状態を測定するときの状態を示す図、第3図(a)~(c)は絶縁皮膜形成用塗布剤組成と製品の潤滑性を示す図である。

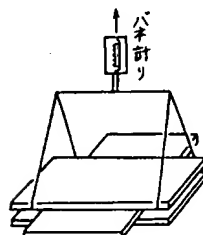
特許出願人 新日本製鐵株式会社  
代理人 大 関 和 夫



第 1 図

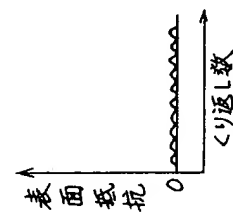

第 2 図  
(a)


(b)

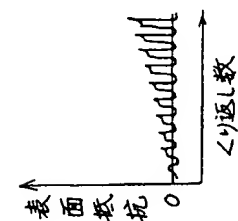


第 3 図

(c)



(b)



(a)

